



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B41M 5/00, C08J 7/04, C09D 189/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/31782 (43) Date de publication internationale: 4 septembre 1997 (04.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00347 (22) Date de dépôt international: 27 février 1997 (27.02.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/02787 29 février 1996 (29.02.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): TORAY PLASTICS EUROPE S.A. (FR/FR); Saint-Maurice-de- Beynost, F-01701 Miribel (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAL'MOLIN, Hervé (FR/FR); Lotissement Bellecombe, 2, impasse des Lilas, F- 69360 Solaize (FR). MAITRE, Eric (FR/FR); 68, rue des Templiers, F-69280 Marcy-l'Etoile (FR). VOVELLE, Louis (FR/FR); 85, grande-rue Croix-Rousse, F-69004 Lyon (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Di- rection de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, NZ, RU, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: INK-JET PRINTING FILMS (54) Titre: FILMS POUR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE (57) Abstract <p>In-jet printing and specifically films for use therein are disclosed. The ink-jet printing films include a polyester carrier film with a coating layer on at least one side thereof for receiving the print. Said coating includes a gelatin-type polyamine-polyacid and a water-dispersible copolyester with sulphonyloxy units and/or a water-soluble or alkali-soluble latex.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne le domaine de l'impression par jet d'encre et plus spécifiquement les films pouvant être utilisés dans cette application. Elle consiste plus particulièrement en des films utilisables pour l'impression par jet d'encre comprenant un film support en polyester comportant sur au moins l'une de ses faces une couche d'un revêtement destiné à recevoir l'impression, caractérisés en ce que ledit revêtement comprend: un polyamine-polyacide de type gélatine, un copolyester hydrosoluble à motifs sulfonyloxy et/ou un latex hydrosoluble ou alcalisoluble.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	KI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Libéria	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

FILMS POUR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne le domaine de l'impression par jet d'encre et plus spécifiquement les films pouvant être utilisés dans cette application.

5 L'accroissement très important de la communication d'informations a conduit à la multiplication des supports de toute nature. Parmi ceux-ci, les transparents à projeter ont particulièrement connu un grand développement.

Les transparents utilisés sur les imprimantes à jet d'encre sont constitués d'un film support polymérique, généralement d'un film en polyester, sur la surface duquel et
10 déposée une couche d'enduction, destinée à recevoir l'impression par une encre.

Dans les brevets de l'art antérieur, le film support est relativement classique, mais des différences importantes sont observées en ce qui concerne la couche d'enduction.

Le brevet EP-A-0 232 040 décrit des films supports polymériques comportant une couche absorbant l'encre constituée de polymère ou copolymère d'acide acrylique ou
15 méthacrylique avec un acrylate ou un méthacrylate d'alkyle.

Il s'avère selon le brevet EP-A-0 244 078 du même déposant que les couches en polymères d'acide acrylique et/ou méthacrylique présentent une adhésion insuffisante sur le film support polymérique, particulièrement sur les supports en polyester. Ce document propose de réaliser l'enduction à l'aide d'une composition de
20 poly(alkylèneimine), d'un polyépoxyde et d'un halogénophénol comme décapant du film support.

Ces enductions sont mises en oeuvre sous forme de solutions organiques, notamment dans des alcools ou des cétones. L'utilisation de solutions aqueuses serait préférable.

25 La demande de brevet WO 9420303 décrit des films pour jet d'encre comprenant un support et une couche destinée à recevoir l'encre contenant une gélatine ayant une masse moléculaire inférieure ou égale à 100 000 à raison de 30 % ou plus en poids de solide par rapport à la teneur totale en solide de la couche, de l'acide mucochlorique à raison de 0,1 % à 1 % en poids de solide par rapport à la gélatine et une
30 carboxyméthylcellulose ayant une masse moléculaire inférieure ou égale à 100 000 et un degré d'éthérification de 1 % ou moins. L'adhésion de l'enduit sur un support en polytéréphtalate d'éthylène n'est pas très bonne.

Outre la nécessité d'avoir de bonnes propriétés d'adhésion entre la couche imprimable et le film support, y compris après l'impression, les critères essentiels
35 auxquels doivent répondre les films pour impression à jet d'encre sont, d'une part de permettre un séchage rapide de l'encre lors de l'impression, par exemple un séchage

après la sortie de l'imprimante qui soit de l'ordre de 1 à 5 minutes, et même de préférence de 1 à 2 minutes, pour une qualité d'impression standard, selon les imprimantes utilisées. Ce temps dépend notamment du type d'imprimante utilisé, de la couche d'encre à déposer, de la température ambiante.

5 Pour des raisons économiques, les films pour impression par jet d'encre ne doivent pas avoir une couche de revêtement trop épaisse, c'est-à-dire trop supérieure à une vingtaine de micromètres et, d'autre part, doivent permettre de donner une bonne définition de l'image reproduite.

En outre, il est bon que de tels films aient une résistance suffisante au vieillissement aux rayons UV et à l'humidité.

La présente invention répond à ces différentes conditions.

Elle consiste plus particulièrement en des films utilisables pour l'impression par jet d'encre comprenant un film support en polyester comportant sur au moins l'une de ses faces une couche d'un revêtement destiné à recevoir l'impression, caractérisés en ce que ledit revêtement comprend :

- un polyamine-polyacide de type gélatine
- un copolyester hydrodispersable à motifs sulfonyloxy et/ou un latex hydrosoluble ou alcalisoluble.

Les films de l'invention comportent une épaisseur de revêtement (ou enduit) de 1 à 20 micromètres.

La gélatine est une macromolécule polydispersée, constituée de plusieurs chaînes polypeptidiques libres ou associées entre elles. Sa masse moléculaire est répartie entre 10 000 et plusieurs centaines de mille, avec généralement une forte proportion de masse moléculaire vers 100 000. Cependant ces valeurs ne sont qu'indicatives, car la répartition moléculaire dépend des matières premières et des procédés d'extraction de la gélatine.

La gélatine est obtenue par extraction du collagène des animaux, essentiellement de la peau et des os.

Les copolyesters hydrodispersables à motifs sulfonyloxy présents avec la gélatine dans le revêtement destiné à recevoir l'impression sont des copolyesters dérivés d'au moins un acide aromatique dicarboxylique et d'au moins un diol aliphatique et comportant une pluralité de groupes sulfonyloxy de formule générale (I) :



dans laquelle n est égal à 1 ou 2, M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, un cation ammonium ou un cation ammonium quaternaire.

Par "copolyester hydrodispersable", on désigne dans la présente demande des copolyesters solubles dans l'eau ou des copolyesters formant des dispersions stables homogènes.

Les copolyesters hydrodispersables à groupes sulfonyloxy sont des produits connus, décrits notamment dans le brevet FR 1 602 002 et dans le brevet EP-A-0 540 374, auxquels on peut se référer pour plus de précisions sur leur préparation et leur composition. Ils sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs
5 acides aromatiques dicarboxyliques avec un ou plusieurs diols aliphatiques et au moins un composé difonctionnel comportant au moins un groupe sulfonyloxy de formule (I). Par commodité, dans la suite de l'exposé, l'expression "groupe sulfonyloxy" désignera aussi bien les groupes hydroxysulfonyle que les sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium qui en dérivent.

10 Parmi les acides aromatiques dicarboxyliques servant à préparer les copolyesters hydrodispersables, on peut citer à titre d'exemples les acides téréphtalique, isophtalique, orthophtalique, naphthalènedicarboxylique-1,4. Ces acides peuvent être utilisés seuls ou en mélanges. Parmi les acides précités, on met en oeuvre de préférence, pour la préparation des copolyesters hydrodispersables entrant dans la
15 composition des films de l'invention, les acides téréphtalique et isophtalique seuls ou en mélanges entre-eux ou avec d'autres acides dicarboxyliques aromatiques. Les mélanges d'acide téréphtalique avec un ou plusieurs autres acides dicarboxyliques aromatiques et en particulier avec l'acide isophtalique conviennent tout particulièrement bien. Dans ce cas, la quantité d'acide téréphtalique exprimée en moles peut varier entre
20 20 et 99 % du nombre total de moles de diacides non sulfonés et de préférence entre 30 et 95 %.

Pour la préparation des copolyesters hydrodispersables, des acides dicarboxyliques aliphatiques comportant de 3 à 15 atomes de carbone peuvent être associés aux diacides aromatiques. Plus particulièrement, tout ou partie de l'acide
25 dicarboxylique aromatique utilisé avec l'acide téréphtalique, tel que l'acide isophtalique, peut être remplacé par un ou plusieurs acides aliphatiques, tels que les acides adipique, glutarique, succinique, subérique, sébacique, dodécanoïque.

Comme exemples de diols entrant dans la composition des copolyesters hydrodispersables à groupes sulfonyloxy, on peut citer l'éthylèneglycol, le butanediol-1,4, le butanediol-1,5, le propanediol-1,3, le propanediol-1,2,
30 le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (ou néopentylglycol), le pentanediol-1,5, l'hexanediol-1,6, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le cyclohexanediméthanol. L'éthylèneglycol et ses oligomères conviennent tout particulièrement bien. Ils peuvent être présents seuls ou en mélange entre-eux et/ou
35 avec d'autres diols. La présence dans les copolyesters hydrodispersables de motifs provenant de l'éthylèneglycol et de ses oligomères est préférée.

Les groupes sulfonyloxy des copolyesters hydrodispersables sont introduits par l'intermédiaire d'un composé difonctionnel à groupe sulfonyloxy, susceptible de réagir avec les diols au cours de la polycondensation. Des exemples de tels composés sont cités dans le brevet EP-A-0 540 374. De préférence les motifs sulfonyloxy proviennent de sels de métaux alcalins d'acides aromatiques dicarboxyliques, tels que les acides sulfotéréphtaliques, sulfoisophtaliques, sulfophtaliques, sulfo-4-naphtalènedicarboxylique-2,7, sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylsulfones, sulfodiphényldicarboxyliques, sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylméthane, sulfophénoxy-5 isophtaliques.

On préfère les copolyesters hydrodispersables comportant les motifs sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate.

Dans les copolyesters hydrodispersables, les motifs acides dicarboxyliques à motifs sulfonyloxy représentent de 5 à 30 moles pour 100 moles de motifs acides dicarboxyliques et de préférence de 8 à 15 moles pour 100 moles.

Les latex hydrosolubles et alcalisolubles, qui peuvent être utilisés pour réaliser le revêtement des films de l'invention, englobent également les latex qui ne sont pas totalement dissous dans l'eau ou dans une solution alcaline, mais qui gonflent suffisamment dans de tels milieux pour pouvoir être mis en oeuvre.

Les latex sont des dispersions aqueuses stables de particules de polymère. Parmi les polymères qui peuvent être mis sous forme de latex utilisables dans la présente invention, on peut citer à titre non limitatif, les polymères ou copolymères à base de styrène, d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acrylate d'alkyle, notamment d'éthyle ou de butyle, de méthacrylate d'alkyle, notamment d'éthyle ou de butyle. Afin qu'ils soient solubles dans les solutions alcalines ou dans l'eau, les latex comportent des groupes carboxyliques libres. En moles de fonctions carboxyliques libres par rapport à la totalité des monomères entrant dans la composition des latex, ces groupes carboxyliques représentent généralement au moins 1 % et de préférence au moins 2 %.

Les films de l'invention dont le revêtement comprend de la gélatine et un copolyester-hydrodispersable à motifs sulfonyloxy sont préférés.

Dans le revêtement des films destiné à l'impression, la proportion pondérale calculée en solide sec entre la gélatine, d'une part, et le copolyester hydrodispersable et/ou le latex, d'autre part, peut varier dans de grandes limites. Cependant, de préférence le rapport pondéral gélatine/copolyester hydrodispersable et/ou latex se situe entre 40/60 et 98/2 et plus préférentiellement entre 50/50 et 95/5.

Le temps de séchage des encres lors de l'impression du revêtement des films de l'invention peut encore être réduit lorsque ledit revêtement comporte, en plus de la gélatine et du copolyester et/ou du latex, au moins une charge.

Les charges qui peuvent être mises en oeuvre sont des solides minéraux ou organiques. A titre d'exemples non limitatifs de toutes les charges, on peut citer les argiles comme la bentonite, la sépiolite et l'actapulgite, les silicates d'aluminium (ou aluminosilicates), le talc, les talcs commerciaux qui sont essentiellement des mélanges de talc et de chlorite, les amidons, les silices, les micas, les particules de polymère tels que notamment le polystyrène, les polyamides. Les charges à structure lamellaire conviennent particulièrement bien.

Ces charges représentent de 0 % à 20 % en poids par rapport au poids sec de la gélatine et du copolyester et/ou du latex. De préférence, elles représentent de 0,5 % à 15 % du poids sec de la gélatine et du copolyester et/ou du latex.

Selon les applications visées des films de l'invention, on peut préférer parmi ces charges, celles qui permettent de conserver une transparence acceptable du film, notamment les argiles et les talcs, par exemple pour les transparents à projeter.

Mais l'invention n'est pas limitée à ce type d'utilisation et elle peut également porter sur des films mats.

Le film support en polyester peut être lui-même simple (A) ou composite (couche (A) et couche (B) ou couche (A) et couche (C) ou couche (A) comportant sur une face une couche (B) et sur l'autre face une couche (C)). Généralement l'épaisseur totale du film support varie de 20 µm à 200 µm et de préférence de 50 µm à 150 µm.

L'épaisseur du revêtement (ou enduit) est de préférence de 2 µm à 15 µm.

Les polyesters constituant les couches (A) et éventuellement (B) du film support peuvent être identiques ou différents, bien qu'il soit plus simple d'utiliser le même polyester pour les deux types de couches. A ce titre, on peut, pour la couche (A), faire appel aux polyesters utilisés habituellement pour obtenir des films semi-cristallins bi-orientés. Il s'agit de polyesters linéaires filmogènes, cristallisables par orientation et obtenus de façon usuelle à partir d'un ou plusieurs acides aromatiques dicarboxyliques ou leurs dérivés (esters d'alcools aliphatiques inférieurs, halogénures par exemple) et d'un ou plusieurs glycols aliphatiques. Comme exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides orthophtalique, téréphtalique, isophtalique, naphthalènedicarboxylique-2,5 ; naphthalènedicarboxylique-2,6. Ces acides peuvent être associés à une quantité mineure d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques aliphatiques tels que les acides adipiques, azélaïque, hexahydrotéréphtalique. Comme exemples non limitatifs de diols aliphatiques, on peut citer l'éthylèneglycol ; le propanediol-1,3 ; le butanediol-1,4. Ces diols peuvent être associés à une quantité mineure d'un ou plusieurs diols aliphatiques plus condensés en carbone (néopentylglycol par exemple) ou cycloaliphatiques (cyclohexanediméthanol). Préférentiellement, les polyesters filmogènes cristallisables sont des polytéréphtalates ou des polynaphthalène

dicarboxylates d'alkylène diols et, en particulier, le polytéraphthalate d'éthylène glycol (PET) ou de butanediol-1,4 ou des copolyesters comportant au moins 80 % en mols de motifs téraphthalate ou naphthalène-dicarboxylates d'alkylène glycols. Avantageusement, le polyester est un polytéraphthalate d'éthylène glycol dont l'indice de viscosité, mesuré dans un mélange 50/50 en poids de phénol et de dichloro-1,2 benzène selon la norme ISO 1628-5, est compris entre 55 ml/g et 75 ml/g.

Lorsque le film support ne comporte qu'une couche (A), celle-ci peut contenir des charges inertes destinées à lui conférer une rugosité de surface suffisante pour permettre au film de glisser sur lui-même ou sur un support tel que les différents rouleaux-guides lors des étirages. Ces charges sont connues. Ce sont généralement des charges minérales comme par exemple des silices, des alumines, des silicates, des mélanges silice/alumine, du dioxyde de titane, du dioxyde de zirconium, du carbonate de calcium, du sulfate de baryum. Ces charges peuvent également être constituées de particules de polymères.

Lorsque le film support est lui-même composite, la couche (A) est de préférence non chargée ou faiblement chargée, tandis que la couche (B) est chargée et confère à la face dorsale du film support, c'est-à-dire la face ne comportant pas le revêtement destiné à recevoir l'impression, la rugosité nécessaire. Dans cette variante de film support composite, la couche (B) chargée représente généralement entre 2 % et 10 % de l'épaisseur totale du film support, sans que ces valeurs soient critiques.

L'avantage d'avoir un film support composite dont une seule couche, la couche la moins épaisse, est chargée concerne bien évidemment la transparence du film de l'invention. De préférence, cette transparence est telle que le pourcentage de lumière dispersée par le passage d'un rayon lumineux à travers leur épaisseur, ou turbidité (haze), est inférieur ou égal à 10 %.

Le diamètre médian des charges est en général compris entre 0,5 μm et 15 μm et de préférence entre 1 μm et 10 μm .

La teneur en charge de la couche (A) unique ou de la couche (B) du film support est habituellement comprise entre 0,02 % et 1 % en poids par rapport au polyester. Cette teneur est choisie de façon à assurer au film support à la fois une turbidité inférieure ou égale à 10 % et de préférence inférieure ou égale à 7 %, et une rugosité suffisante, par exemple une rugosité totale R_t (mesurée selon la norme DIN 4768) au moins égale à 0,5 μm .

Les films décrits dans le brevet EP 0 260 258 peuvent très bien convenir comme films supports des films de l'invention.

Lorsque le film support est un film composite comportant une couche (C), celle-ci se trouve sur la face de la couche (A) comportant le revêtement destiné à recevoir l'impression. Cette couche (C) constitue un primaire d'adhérence et comprend de

préférence un copolyester à groupes oxysulfonyles comportant une pluralité de motifs récurrents d'origines d'acides dicarboxyliques aromatiques, d'acides dicarboxyliques aromatiques à groupes oxysulfonyles, d'acides dicarboxyliques aliphatiques et de diols. Pour 100 moles de motifs d'acide dicarboxylique, le copolyester comporte de préférence de 78 à 93 moles de motifs téréphtalates, de 2 à 5 moles de motifs dérivés d'un diacide aromatique à groupe oxysulfonyle et de 5 à 17 moles de motifs dérivés d'au moins un acide alcanedicarboxylique ayant 4 à 15 atomes de carbone.

De préférence, le copolyester de la couche (C) du film support composite comporte une pluralité de motifs dérivés de l'acide téréphtalique, de l'acide hydroxysulfonyl-5 isophtalique et des sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium de la fonction acide sulfonique et de l'acide adipique.

Le copolyester de la couche (C) peut aussi être constitué par des motifs dérivés de l'acide téréphtalique et de l'acide isophtalique et de l'éthylèneglycol ou de motifs dérivés de l'acide téréphtalique et de l'éthylèneglycol et du cyclohexanediméthanol.

Lorsque le film support est un film composite comportant uniquement une couche (A) et une couche (C), cette dernière étant sur la face qui recevra l'impression, la couche (A) devant apporter une rugosité suffisante sera alors chargée.

Les films comportant une couche (C) sont plus particulièrement décrits dans le brevet FR-A-2 628 359.

Le film support est préparé de manière connue ; il est notamment soumis à au moins un bi-étirage dans deux directions perpendiculaires. On peut, par exemple, procéder d'abord à un étirage dans la direction du déplacement du film (étirage longitudinal ou étirage machine), puis à un étirage dans une direction perpendiculaire (étirage transversal) ou inversement. Chacun des étirages peut être exécuté en plusieurs étapes. En général, l'étirage longitudinal est effectué à un taux de 3 à 5 (c'est-à-dire que la longueur du film étiré représente 3 à 5 fois la longueur du film amorphe non étiré) et à une température de 80°C à 135°C et l'étirage transversal est effectué à un taux de 3 à 5 et à une température de 90°C à 135°C, de préférence entre 100°C et 125°C.

L'étirage peut également être effectué simultanément dans les deux directions.

Après étirage, le film support est généralement soumis à un traitement thermique à une température comprise habituellement entre 160°C et 240°C.

La stabilisation du film support sert à éviter qu'il ait un retrait lors de l'impression dans les imprimantes ayant un dispositif thermique (barre à rayonnement infra-rouge) pour activer le séchage de l'encre. C'est notamment le cas sur les imprimantes à haute cadence. Cette stabilisation consiste en un traitement thermique, effectué soit en ligne lors de la préparation du film support, soit en reprise après l'enduction dudit film.

Lorsque le film support est un film composite, celui-ci est de préférence réalisé par coextrusion.

Les films de l'invention sont préparés par enduction d'une face ou des deux faces du film support à l'aide d'une solution ou dispersion aqueuse contenant la gélatine et le polyester hydrodispersable et/ou le latex hydrosoluble ou alcalisoluble.

Le plus souvent une seule face du film support est enduite.

L'enduction peut être effectuée en reprise, c'est-à-dire sur le film support déjà bi-étiré. Elle peut aussi être faite en ligne, sur le film support monoétiré.

La solution ou dispersion aqueuse comprend généralement de 1 à 50 % de gélatine et de 1 % à 50 % de polyester hydrodispersable et/ou de latex, les concentrations relatives étant choisies pour avoir le rapport pondéral gélatine/polyester hydrodispersable et/ou latex souhaité, dans les zones de valeurs indiquées précédemment. Elle comprend également le cas échéant une charge de la couche de revêtement, comme cela a été précisé précédemment.

La solution ou dispersion servant à préparer la couche de revêtement des films de l'invention, destinée à recevoir l'impression peut de préférence contenir divers autres adjuvants utiles. Parmi ces adjuvants, on peut citer les borates, notamment les borates de métaux alcalins tels que le tétraborate de sodium (borax), qui permettent d'améliorer l'adhésion de la couche de revêtement sur le film support. De préférence on utilisera de 0,05 à 30 % de borate en poids par rapport au poids de la gélatine et du copolyester hydrodispersable et/ou du latex.

Comme exemples d'autres adjuvants, on peut citer également les azurants et les colorants qui améliorent l'appréciation visuelle et le rendu des couleurs des films pour impression par jet d'encre de l'invention, les fongicides, les additifs rhéologiques tels que des sels destinés à diminuer la viscosité de la solution d'enduction, par exemple l'acétate de sodium.

Lors de la préparation de la solution ou dispersion aqueuse précédente, les composés peuvent être dissous ou dispersés simultanément dans l'eau ou l'on peut préparer une solution ou dispersion de l'un de ces composés, par exemple le polyester hydrodispersable et/ou le latex, puis dissoudre ou disperser l'autre composé, puis ajouter les charges éventuelles. Généralement il sera avantageux de réaliser la solution ou dispersion aqueuse en chauffant, par exemple entre 40°C et 95°C.

Le séchage du film après enduction est effectué à une température de 20°C à 150°C, pendant des durées très variables de quelques minutes à plusieurs heures, et généralement sous ventilation. De préférence, le séchage est effectué entre 60°C et 120°C pour des raisons économiques.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES**MODE OPERATOIRE TYPE**

On dissout par chauffage à l'aide d'un bain-marie thermostaté à 60°C, 80 g de gélatine dans 1000 g d'eau distillée, contenant éventuellement du borax.

- 5 Le mélange est maintenu sous agitation à 60°C jusqu'à dissolution totale de la gélatine. On obtient une solution limpide légèrement jaunâtre.

On ajoute alors à cette solution, une solution aqueuse à 25 % en poids de copolyester sulfoné ou de latex, en quantité nécessaire pour avoir le rapport pondéral gélatine/copolyester sulfoné désiré.

- 10 On ajoute la charge, les éventuels autres adjuvants (azurant, colorant) et on agite à 1000 tours/minute à l'aide d'un barreau magnétique, tout en maintenant la température du mélange à 60°C, pendant 15 minutes.

On obtient ainsi une bonne dispersion des charges et adjuvants.

- 15 A l'aide de la solution préparée ci-avant (qui a une concentration totale en composés solides de 8 % à 16 % selon les essais), on réalise l'enduction d'un film de polytéréphtalate d'éthylène (PET) étiré biaxialement, ayant une épaisseur de 100 micromètres (film support 1) ou d'autres films supports à base de PET, éventuellement multicouches.

- 20 L'enduction est réalisée à l'aide d'un dispositif manuel de dépose de type barr de Meyer.

Le film enduit est séché à température ambiante (20°C environ), à 60°C, 80°C, 100°C ou 120°C pendant quelques minutes.

L'impression du film ainsi préparé est effectuée à l'aide d'une imprimante jet d'encre couleur de marque déposée Hewlett Packard (modèle 660C).

- 25 Sur le film comportant l'impression, on réalise les mesures ou test qualitatifs suivants :

- temps de séchage de l'encre à la sortie de l'imprimante
- qualité de l'impression : sur une impression type présentant plusieurs

- 30 couleurs/mélanges de couleurs et plusieurs intensités, à-plats, points, on observe et qualifie la netteté des contours, la présence éventuelle de bavure, le rendu des couleurs juste après l'impression ; d'une même façon, on observe et qualifie toute modification des teintes et des contours après que le transparent a séjourné pendant sept jours dans une boîte à lumière ou dans une enceinte climatique à 25°C et 85 % d'humidité relative ; la qualité de l'impression est notée de la manière suivante :

- 35
- 2 = excellent
 - 1 = bon
 - 0 = acceptable
 - 1 = mauvais

- adhésion de l'enduit selon le test dit " au ruban adhésif " : mêmes notations 2, 1, 0 et -1 que précédemment : on colle le ruban adhésif (3M 396) sur le film enduit, puis on passe une roulette de 4 kg en faisant 5 allers et retours ; on arrache le ruban en tirant manuellement dans l'axe de la feuille ; on note la qualité de l'adhésion en considérant la
5 quantité d'enduit arraché avec le ruban adhésif ;

- pégiosité (test qualitatif au toucher) : mêmes notations 2, 1, 0 et -1 que précédemment.

Les exemples et essais comparatifs ont été réalisés selon le mode opératoire décrit ci-avant en mettant en oeuvre différents rapports pondéraux gélatine/copolyester sulfoné ou gélatine/latex, différents copolyesters sulfonés ou latex, différentes charges
10 ou autres adjuvants.

Les quantités de gélatine, de copolyester et/ou de latex sont exprimées en pourcentage pondéral par rapport à l'ensemble gélatine/copolyester et/ou latex.

Les copolyesters et latex utilisés dans les exemples et essais comparatifs ont les
15 caractéristiques suivantes :

- copolyester (1) (copol (1) dans les tableaux) : copolyester d'éthylène et de diéthylène, de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 33 000 et comportant des motifs téréphtalate et isophtalate à raison d'environ 80/20 en poids et 14 % en poids de motifs sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate par rapport au poids total du copolyester

20 - copolyester (2) (copol (2) dans les tableaux) : copolyester d'éthylène et de diéthylène, de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 33 000 et comportant des motifs téréphtalate et isophtalate à raison d'environ 80/20 en poids et 16 % en poids de motifs sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate par rapport au poids total du copolyester

25 - latex (1) : constitué en moles par environ 47 % de styrène, 49 % d'acrylate de butyle et 4 % d'acide carboxylique copolymérisés ayant un extrait sec de 50 %, un pH de 6,5 et une dimension de particules de 120 nm (population monodisperse)

- latex (2) : constitué en moles par environ 67 % de styrène, 29 % de butadiène et 4 % d'acide carboxylique copolymérisés, ayant un extrait sec de 50 %, un pH de 4,4 et une dimension de particules de 180 nm (population monodisperse)

30 - latex (3) : constitué en moles par environ 55 % d'acrylate d'éthyle, 35 % d'acide méthacrylique et 10 % d'acrylate de butyle copolymérisés, ayant un extrait sec de 38,1 %, un pH de 3,2 et une densité optique (représentative des dimensions de particules) de 1355 cm³/g.

35

Les charges mises en oeuvre sont les suivantes :

- talc
- argile : mélange de sépiolite et de bentonite à environ 80 % de sépiolite .
- amidon de maïs
- 5 - mica
- silice
- aluminosilicate.

La quantité de charge est exprimée en poids par rapport au poids de l'enduit sec.

L'azurant/colorant utilisé dans l'exemple 28 est le bleu de méthylène (0,0010 % en poids du poids de l'enduit sec) et dans les exemples 29 et 30 le bleu Astrazon 3RL (0,0005 % et 0,0010 % en poids du poids de l'enduit sec).

Le film PET (film support 1) défini précédemment est utilisé dans tous les exemples et essais comparatifs sauf mention contraire. Les autres films supports utilisés ont également une épaisseur totale de 100 micromètres et ont les compositions

15 suivantes :

- film support (2) : film coextrudé PET comportant une couche (C) de 1 micromètre constituée par un copolyester téréphtalate d'éthylène et téréphtalate de cyclohexanediméthanol (17 % en moles par rapport aux deux diols), sur laquelle est déposé l'enduit destiné à recevoir l'impression,
- 20 - film support (3) : film coextrudé PET comportant une couche (C) de 1 micromètre constituée par un copolyester téréphtalate d'éthylène (86,5 % en moles), adipate d'éthylène (10 % en moles) et sodio oxysulfonyl-5 isophtalate (3,5 % en moles), sur laquelle est déposé l'enduit destiné à recevoir l'impression, .
- film support (4) : film coextrudé PET comportant une couche (C) de 1 micromètre
- 25 constituée par un copolyester téréphtalate d'éthylène/isophtalate d'éthylène (40 % en moles d'acide isophtalique par rapport aux deux diacides), sur laquelle est déposé l'enduit destiné à recevoir l'impression.

Des films pour impression par jet d'encre largement répandus dans le commerce ont été testés (essais comparatifs 3 à 13) après impression dans les conditions

30 suivantes en même temps que le film selon l'invention préparé dans l'exemple 12 :

- test de résistance à la lumière : éclairage normalisé D65 = 40 W et UV = 20 W dans une boîte à lumière entièrement obturée, ce qui a pour effet de faire monter la température à 35°C ; distance source de lumière-échantillon de film imprimé = 40 cm ; durée du test = une semaine ;
- 35 - test de résistance à l'humidité : les films imprimés sont mis dans une étuve climatique à 25°C, sous 85 % d'humidité relative pendant une semaine.

Les contrôles effectués sont l'étalement des encres (épaississement en % des caractères calculé par comparaison de la taille de la lettre "e" avant et après le test) et le mélange des couleurs (par examen visuel), la densité des couleurs à l'aide d'un appareil de marque Davenport et la modification des couleurs à l'aide d'un spectrocolorimètre.

5 Ces films commerciaux ont été répertoriés FC1, FC2, FC3, FC4, FC5, FC6, FC7, FC8, FC9, FC10 et FC11.

10 Les résultats des contrôles d'étalement des encres et de mélange des couleurs sont indiqués dans le tableau 7. Ils montrent que les films selon l'invention ont des qualités au moins équivalentes aux meilleurs films commerciaux. Pour la variation de densité des couleurs et la modification des couleurs, les résultats sont sensiblement les mêmes pour les différents films commerciaux testés et pour le film de l'invention.

15 L'essai comparatif 14 a été effectué en réalisant sur le film support (1) un enduit à partir d'une solution aqueuse à 7 % en poids d'un mélange de 50 % en poids d'une gélatine ayant une masse moléculaire en poids de 70000 et d'une carboxyméthylcellulose ayant une masse moléculaire de 80000 et un degré d'éthérification de 0,8 %, la solution servant à faire l'enduit comportant également de l'acide mucochlorique à raison de 0,3 % en poids par rapport à la gélatine.

Les résultats obtenus avec le film selon l'essai comparatif 14 sont les suivants :

- 20
- qualité de l'impression : 1
 - adhésion : -1
 - péiosité : 1

25 Les tableaux 1 à 7 ci-après rassemblent les caractéristiques des différents exemples et essais comparatifs réalisés ainsi que les résultats des mesures et tests effectués. Une valeur de -1 (mauvais) à l'un des tests effectués signifie que le film est considéré comme mauvais, même si les autres tests sont bons.

Essais	Gélatine en %	Copolyester		Charge		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage encre	Qualité Impression	Adhésion	Pégosité
		nature	en %	nature	en % de l'enduit						
Exemple 1	50	(1)	50	talc	3	4	120	1 min 15	0	1	1
Exemple 2	80	(1)	20	talc	15	3,3	120	1 min 15	0	0	1
Exemple 3	60	(1)	40	talc	8	3	120	1 min 15	1	0	1
Exemple 4	70	(1)	30	talc	8	3	120	1 min 15	2	0	0
Exemple 5	80	(1)	20	talc	8	3	120	1 min 15	2	0	0
Exemple 6	80	(1)	20	talc	8	8	120	1 min 15	2	1	0
Exemple 7	80	(1)	20	talc	8	10	120	1 min 15	2	1	0
Exemple 8	80	(2)	20	talc	8	3	120	1 min 30	2	0	0

Tableau 1

Essais	Gélatine en %	Copolyester ou latex		Charge		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage encre	Qualité impression	Adhésion	Pégosité
		nature	en %	nature	en % de l'enduit						
Exemple 9	80	latex (1)	20	talc	2	3	120	1 min 10	1	0	0
Exemple 10	80	latex (2)	20	talc	2	3	120	1 min 10	1	0	0
Exemple 11	80	latex (3)	20	talc	2	3	120	1 min 20	0	0	0
Exemple 12	60	copol (1)	40	alumino silicate	8	3	120	1 min 15	2	0	1
Essai comp 1	0	copol (1)	100	néant	0	2,3	120	2 min 30	-1	-1	1
Essai comp 2	100	néant	0	talc	3	3	120	1 min 30	1	-1	1

Tableau 2

Essais	Gélatine en %	Copolyester		Charge		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage encre	Qualité impression
		nature	en %	nature	en % de l'enduit				
Exemple 13	80	(1)	20	talc	3	3	60	1 min 45	1
Exemple 14	80	(1)	20	talc	3	3,5	60	1 min 30	1
Exemple 15	80	(1)	20	talc	3	4,5	20	1 min 15	1
Exemple 16	80	(1)	20	talc	3	4,5	60	1 min 15	1
Exemple 17	80	(1)	20	talc	3	4,5	120	1 min 15	1

Tableau 3

Essais	Gélatine en %	Copolyester		Charge		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage en cre	Qualité Impression
		nature	en %	nature	en % de l'enduit				
Exemple 18	80	(1)	20	silice 12 nm	10	3	100	1 min 30	1
Exemple 19	80	(1)	20	silice 6 μm	10	3	100	1 min 30	1
Exemple 20	80	(2)	20	argile	10	3	120	1 min 15	1
Exemple 21	80	(2)	20	amidon de maïs	6	3	120	1 min 45	1
Exemple 22	80	(2)	20	mica	3	3	120	1 min	1

Tableau 4

Essais	Gélatine en %	Copolyester		Charge		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage encre	Qualité impression	Adhésion	Film support
		nature	en %	nature	en % de l'enduit						
Exemple 23	80	(2)	20	talc	3	3,4	120	1 min 30	1	0	(2)
Exemple 24	80	(2)	20	talc	3	3,4	120	1 min 30	1	1	(3)
Exemple 25	80	(2)	20	talc	3	3,4	120	1 min 30	1	0	(4)
Exemple 26	80	(2)	20	talc	3	3,4	120	1 min 30	1	0	(1)
Exemple 27	60	(1)	40	alumino silicate	8	3	120	1 min 15	2	2	(3)

Tableau 5

Essais	Gélatine en %	Copolyester		Adjuvant		Epaisseur de l'enduit (μm)	T°C de séchage enduit	Temps séchage encre	Qualité impression	Observations
		nature	en %	nature	en % de l'enduit					
Exemple 28	80	(2)	20	talc	3	3,3	120	1 min 15	2	amélioration aspect
Exemple 29	80	(2)	20	talc	3	3,3	120	1 min 15	2	amélioration aspect
Exemple 30	80	(2)	20	talc	3	3,3	120	1 min 15	2	amélioration aspect
Exemple 31	80	(2)	20	talc	3	3,5	120	1 min 30	1	

Tableau 6

Essai	Film testé	Epaississement (%)	Mélange des couleurs
Essai comparatif 3	FC1	75	fort
Essai comparatif 4	FC2	100	fort
Essai comparatif 5	FC3	22	léger
Essai comparatif 6	FC4	16	moyen
Essai comparatif 7	FC5	11	léger
Essai comparatif 8	FC6	11	moyen
Essai comparatif 9	FC7	33	moyen
Essai comparatif 10	FC8	11	léger
Essai comparatif 11	FC9	11	moyen
Essai comparatif 12	FC10	33	fort
Essai comparatif 13	FC11	0	léger
Exemple 32	Exemple 12	12	léger

Tableau 7

REVENDICATIONS

1) - Films utilisables pour l'impression par jet d'encre comprenant un film support
n polyester comportant sur au moins l'une de ses faces une couche d'un revêtement
5 destiné à recevoir l'impression, caractérisés en ce que ledit revêtement comprend :

- une polyamine-polyacide de type gélatine
- un copolyester hydrodispersable à motifs sulfonyloxy et/ou un latex hydrosoluble ou alcalisoluble.

10 2) - Films selon la revendication 1, caractérisés en ce que le revêtement a une épaisseur de 1 à 20 micromètres.

3) - Films selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que le
copolyester hydrodispersable à motifs sulfonyloxy présent avec la gélatine dans le
15 revêtement destiné à recevoir l'impression est choisi parmi les copolyesters dérivés d'au moins un acide aromatique dicarboxylique et d'au moins un diol aliphatique et comportant une pluralité de groupes sulfonyloxy de formule générale (I) :



20 dans laquelle n est égal à 1 ou 2, M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, un cation ammonium ou un cation ammonium quaternaire.

4) - Films selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que le latex
est choisi parmi les latex de polymères ou copolymères à base de styrène, d'acide
acrylique, d'acide méthacrylique, d'acrylate d'alkyle, notamment d'éthyle ou de butyle,
25 d méthacrylate d'alkyle, notamment d'éthyle ou de butyle.

5) - Films selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'acide
aromatique dicarboxylique, servant à préparer les copolyesters hydrodispersables
entrant dans la composition du revêtement destiné à recevoir l'impression, est choisi
30 parmi les acides téréphtalique, isophtalique, orthophtalique, naphtalènedicarboxylique-1,4 et leurs mélanges et de préférence parmi les mélanges d'acide téréphtalique avec un ou plusieurs autres acides dicarboxyliques aromatiques et plus préférentiellement avec l'acide isophtalique.

6) - Films selon la revendication 5, caractérisés en ce que la quantité d'acide téréphtalique exprimée en moles varie entre 20 et 99 % du nombre total de moles de diacides non sulfonés et de préférence entre 30 et 95 % et en ce que le copolyester hydrodispersable entrant dans la composition du revêtement destiné à recevoir l'impression, comporte des motifs sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate.

7) - Films selon l'une des revendications 1 à 3, 5 et 6, caractérisés en ce que le diol entrant dans la composition des copolyesters hydrodispersables à groupes sulfonyloxy, est choisi parmi l'éthylèneglycol, le butanediol-1,4, le butanediol-1,5, le propanediol-1,3, le propanediol-1,2, le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (ou néopentylglycol), le pentanediol-1,5, l'hexanediol-1,6, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le cyclohexanediméthanol et de préférence parmi l'éthylèneglycol et ses oligomères.

8) - Films selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que dans les copolyesters hydrodispersables, entrant dans la composition du revêtement destiné à recevoir l'impression, les motifs acides dicarboxyliques à motifs sulfonyloxy représentent de 5 à 30 moles pour 100 moles de motifs acides dicarboxyliques et de préférence de 8 à 15 moles pour 100 moles.

9) - Films selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que dans le revêtement destiné à l'impression, la proportion pondérale calculée en solide sec entre la gélatine, d'une part, et le copolyester hydrodispersable et/ou le latex, d'autre part, se situe entre 40/60 et 98/2 et de préférence entre 50/50 et 95/5.

10) - Films selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que le revêtement comporte, en plus de la gélatine et du copolyester et/ou du latex, au moins une charge choisie parmi les solides minéraux ou organiques.

11) - Films selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisés en ce que le revêtement comporte au moins une charge choisie parmi les argiles comme la bentonite, la sépiolite et l'actapulgite, les silicates d'aluminium, le talc, les talcs commerciaux qui sont essentiellement des mélanges de talc et de chlorite, les amidons, les silices, les micas, les billes de polymère tels que notamment le polystyrène, les polyamides.

12) - Films selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisés en ce que dans le revêtement la charge représente de 0 % à 20 % en poids par rapport au poids sec de la gélatine et du copolyester et/ou du latex et de préférence de 0,5 % à 15 %.

5 13) - Films selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce que le revêtement comporte, en plus de la gélatine et du copolyester et/ou du latex, d'autres adjuvants améliorant l'adhésion de la couche de revêtement sur le film support comme les borates, de préférence les borates de métaux alcalins tels que le tétraborate de sodium.

10

14 - Films selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche de revêtement contient de 0,05 à 30 % de borate en poids par rapport au poids de la gélatine et du copolyester hydrodispersable et/ou du latex.

15 15) - Films selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisés en ce que le revêtement comporte, en plus de la gélatine et du copolyester et/ou du latex, d'autres adjuvants comme les azurants, les colorants, les fongicides, les additifs rhéologiques.

20 16) - Films selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisés en ce que le film support en polyester est lui-même simple (A) ou composite couche (A) et couche (B) ou couche (A) et couche (C) ou couche (A) comportant sur une face une couche (B) et sur l'autre face une couche (C) et que l'épaisseur totale dudit film support varie de 20 µm à 200 µm et de préférence de 50 µm à 150 µm.

25 17) - Procédé de préparation de films selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il consiste en l'enduction d'une face ou des deux faces du film support à l'aide d'une solution ou dispersion aqueuse contenant la gélatine et le polyester hydrodispersable et/ou le latex hydrosoluble ou alcalisoluble et de préférence en l'enduction d'une seule face du film support.

30

18) - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'enduction est effectuée en reprise sur le film support déjà biétiré ou en ligne sur le film support monoétiré.

- 19) - Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la solution ou dispersion aqueuse comprend de 1 % à 50 % en poids de gélatine et de 1 % à 50 % en poids de polyester hydrodispersable ou de latex et le cas échéant une charge, un adjuvant d'adhésion, un azurant, un colorant, un fongicide, un additif
- 5 rhéologique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 97/00347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B41M5/00 C08J7/04 C09D189/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B41M C08J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 20303 A (MITSUBISHI PAPER MILLS, LIMITED) 15 September 1994 cited in the application see page 5, line 6 - line 17 see page 7, line 9 - page 8, line 15 see page 31, line 10 - page 32, line 18 ---	1,2,4, 9-19
X	WO 94 02325 A (E.I. DU PONT DE MEMOURS AND COMPANY) 3 February 1994 see page 3, line 1 - line 27 see page 4, line 27 - page 5, line 15 see claims 1-16 ---	1,2,4, 9-19
X	DE 31 32 248 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 9 June 1982 see claims 1-11; example 1 see page 31, line 32 - page 33, line 9 --- -/--	1,2,4, 9-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 1997

Date of mailing of the international search report

0 3.0 6.9 7

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bacon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00347

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 177 111 A (TORAY INDUSTRIES, INCORPORATED) 9 April 1986 see page 4, line 5 - line 20 see page 7, line 13 - page 10, line 3 see claims 1,11,13 -----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. onal Application No

PCT/FR 97/00347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9420303 A	15-09-94	EP 0687220 A EP 0737592 A JP 8503903 T	20-12-95 16-10-96 30-04-96
WO 9402325 A	03-02-94	CA 2139932 A EP 0651701 A JP 7507974 T US 5418042 A	03-02-94 10-05-95 07-09-95 23-05-95
DE 3132248 A	09-06-82	JP 1403684 C JP 57036692 A JP 62011678 B US 4371582 A	09-10-87 27-02-82 13-03-87 01-02-83
EP 177111 A	09-04-86	JP 1022311 B JP 1590173 C JP 61083267 A AU 588802 B AU 4086385 A CA 1248708 A US 4786288 A	26-04-89 30-11-90 26-04-86 28-09-89 10-04-86 17-01-89 22-11-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. : Internationale No

PCT/FR 97/00347

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B41M5/00 C08J7/04 C09D189/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B41M C08J C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94 20303 A (MITSUBISHI PAPER MILLS, LIMITED) 15 Septembre 1994 cité dans la demande voir page 5, ligne 6 - ligne 17 voir page 7, ligne 9 - page 8, ligne 15 voir page 31, ligne 10 - page 32, ligne 18 ---	1,2,4, 9-19
X	WO 94 02325 A (E.I. DU PONT DE MEMOURS AND COMPANY) 3 Février 1994 voir page 3, ligne 1 - ligne 27 voir page 4, ligne 27 - page 5, ligne 15 voir revendications 1-16 ---	1,2,4, 9-19
X	DE 31 32 248 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 9 Juin 1982 voir revendications 1-11; exemple 1 voir page 31, ligne 32 - page 33, ligne 9 ---	1,2,4, 9-19
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03. 06. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bacon, A

A. J. Bacon

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. : Internationale No

PCT/FR 97/00347

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 177 111 A (TORAY INDUSTRIES, INCORPORATED) 9 Avril 1986 voir page 4, ligne 5 - ligne 20 voir page 7, ligne 13 - page 10, ligne 3 voir revendications 1,11,13 -----</p>	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De. e Internationale No

PCT/FR 97/00347

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0 9420303 A	15-09-94	EP 0687220 A	20-12-95
		EP 0737592 A	16-10-96
		JP 8503903 T	30-04-96
W0 9402325 A	03-02-94	CA 2139932 A	03-02-94
		EP 0651701 A	10-05-95
		JP 7507974 T	07-09-95
		US 5418042 A	23-05-95
DE 3132248 A	09-06-82	JP 1403684 C	09-10-87
		JP 57036692 A	27-02-82
		JP 62011678 B	13-03-87
		US 4371582 A	01-02-83
EP 177111 A	09-04-86	JP 1022311 B	26-04-89
		JP 1590173 C	30-11-90
		JP 61083267 A	26-04-86
		AU 588802 B	28-09-89
		AU 4086385 A	10-04-86
		CA 1248708 A	17-01-89
		US 4786288 A	22-11-88

